

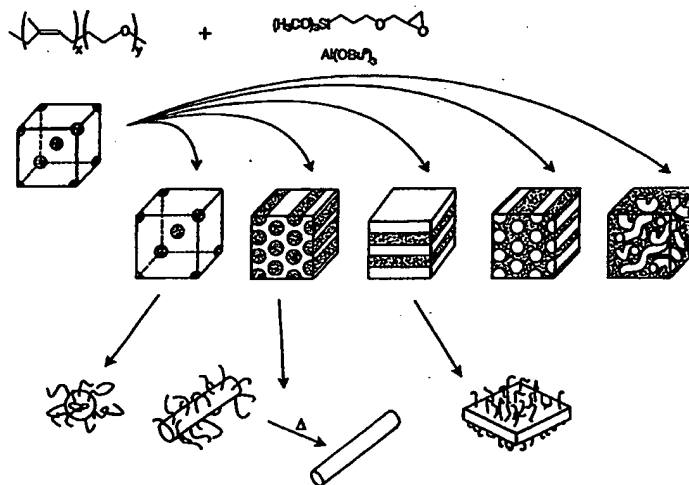


**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 83/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/12994</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	<b>18. März 1999 (18.03.99)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/05585</b>		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1998 (03.09.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 38 913.9      5. September 1997 (05.09.97)      DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V. [DE/DE]; Hofgartenstrasse 2, D-80539 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIESNER, Ulrich-Bernd [DE/DE]; Südring 311, D-55128 Mainz (DE). TEMPLIN, Markus [DE/DE]; Ricarda-Huch-Strasse 9, D-55122 Mainz (DE).			
(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).			

(54) Title: BLOCK OF COPOLYMER PHASES AS TEMPLATES FOR STRUCTURED ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS

(54) Bezeichnung: BLOCK COPOLYMER PHASEN ALS TEMPLATE FÜR STRUKTURIERTE ORGANISCH-ANORGANISCHE HYBRIDMATERIALIEN



(57) Abstract

The invention relates to a method for producing structured organic-inorganic hybrid materials, wherein an amphiphilic block copolymer is used as a template.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien beschrieben, bei dem ein amphiphiles Blockcopolymer als Templat eingesetzt wird.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Block Copolymer Phasen als Template für strukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien**

5

### **Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien unter Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren als Templaten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren  
10 können weiterhin makroskopisch anisotrope Formkörper, mesoporöse Feststoffe sowie anorganische Formkörper im Nanometerbereich hergestellt werden. Die Erfindung umfaßt auch die hergestellten Materialien sowie deren Verwendung, insbesondere in der Trenntechnik bei der heterogenen Katalyse und in der Mikroelektroindustrie.

15

Organisch-anorganische Hybridmaterialien mit Strukturen im Nanometerbereich stellen eine Materialklasse mit vielseitigen, interessanten Eigenschaften dar. Solche Materialien finden Anwendung bei der Katalyse, in der Membran- und Trenntechnik sowie bei der Entwicklung nanoskopischer Strukturen.  
20 Insbesondere Materialien, mit einem großen Längenbereich der Strukturen versprechen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.

25

Bei herkömmlichen Verfahren zur Herstellung strukturierter Materialien werden selbstassemblierende Tenside als strukturgebene Template  
25 verwendet. Die Morphologie des anorganischen Materials wird dabei durch die Organisation der Tensidmoleküle bestimmt. Solche Verfahren wurden insbesondere zur Herstellung von anorganischen mesoporösen Materialien eingesetzt, wobei Tenside mit niedrigem Molekulargewicht verwendet wurden (N. K. Raman et al., Chem. Mater. 8 (1996), 1682; US-Patente Nr.  
30 5,057,296; 5,108,725; 5,098,684 und 5,102,643). Ziel dieser Verfahren war es jedoch, kein organisch-anorganisches Hybridmaterial, sondern vielmehr mesoporöse anorganische Feststoffe zu bilden. Weiterhin gestaltet

- 2 -

sich die Strukturkontrolle während der Verfahrensführung aufgrund von Phasenänderungen äußerst schwierig. Zudem ist es unter Verwendung von Tensiden als Templaten lediglich möglich, mesoporöse Feststoffe mit verhältnismäßig kleinen Poren im Bereich von 2 bis 10 Nanometer zu erhalten. Bereits bei Porengrößen von mehr als ca. 5 Nanometer werden die beschriebenen anorganischen Feststoffe jedoch bereits aufgrund ungenügender Wanddicken mechanisch instabil und brechen zusammen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die bei diesem Verfahren erhaltenen mesoporösen Feststoffe nur als feine Pulver erhalten werden können.

Kürzlich wurde die Verwendung von lyotropen flüssigkristallinen Phasen niedermolekularer oberflächenaktiver Mittel zur Herstellung von mesoporösen Feststoffen beschrieben (Attard et al., Nature 378 (1995), 366-367). Die strikte Trennung zwischen wässrigen (polaren) und hydrophoben (apolaren) Bereichen, in solchen lyotropen Flüssigkristallphasen ermöglicht die Bildung einer geordneten Struktur. Durch die Polykondensation eines anorganischen wasserlöslichen Monomers die zur Verfestigung des anorganischen Materials führt, wird ein Abdruck der Flüssigkristallstruktur erhalten. Auf diese Weise ist es möglich, nicht nur feinkörnige Pulver, sondern nanostrukturierte mesoporöse Monolithe zu bilden. Auch diese Verfahren dienen jedoch dazu, ein mesoporöses Material und nicht ein organisch-anorganisches Hybridmaterial herzustellen. Weiterhin führen die verwendeten niedermolekularen Tenside nur zu relativ kleinen Porendurchmessern.

Es wurde auch vorgeschlagen, eine lyotrope Flüssigkristallphase aus amphiphilen Blockcopolymeren als Templat zur Herstellung von mesoporösen anorganischen Materialien zu verwenden (C. G. Göltner et al., Adv. Mater. 9 (5) (1997), 431-436). Auf diese Weise konnten stabile mesoporöse Materialien mit Porengrößen zwischen 7 und 15 Nanometer erhalten werden. Nähere Angaben zu geeigneten amphiphilen Blockcopolymeren wurden jedoch nicht offenbart.

Eine Aufgabe der Erfindung bestand deshalb darin, ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien bereitzustellen, bei dem die Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise ausgeräumt werden können.

5

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien, umfassend die Schritte:

- (a) Bilden eines Gemisches, umfassend mindestens eine Mesophase  
10 eines amphiphilen organischen Blockcopolymers mit mindestens einem hydrophilen Block und mindestens einem hydrophoben Block als Templat und mindestens einen, zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer,
- (b) Reagieren des Vorläufers,
- 15 (c) Gegebenenfalls Entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reaktionsgemisch und
- (d) Gewinnen des organisch-anorganischen Hybridmaterials,  
welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein hydrophober Block des amphiphilen Blockcopolymers eine Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$   
20 aufweist.

Erfindungsgemäß wird zunächst ein Gemisch gebildet, welches mindestens eine Mesophase eines amphiphilen Blockcopolymers als Templat und mindestens einen, zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer  
25 umfaßt. Ein amphiphiles Blockcopolymer besteht aus mindestens zwei Blöcken unterschiedlicher Polarität, von denen einer hydrophob und der andere hydrophil, insbesondere wasserlöslich ist. Durch Umsetzen des Vorläufers wird ein anorganischer Feststoff gebildet, der die als Templat vorliegenden amphiphilen Blockcopolymere umgibt bzw. in diese eingebettet  
30 ist. Bei der Umsetzung des Vorläufers zum Feststoff gegebenenfalls entstehende flüchtige Bestandteile werden aus dem Reaktionsgemisch entfernt, damit sie keine Störung der Mesophase verursachen können.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß unter Verwendung eines amphiphilen Blockcopolymers mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$  durch Variation der zugegebenen Menge an Vorläufer kontrolliert verschiedene Strukturen eingestellt werden können. Mit einem solchen Polymer kann eine Gleichgewichtsmorphologie erhalten werden, so daß die Strukturen durch geeignete Wahl der Mengen der Ausgangsverbindungen vorbestimmt werden können. Durch Erhöhen des Volumenanteils des anorganischen Vorläufers im Hinblick auf das Polymer werden die aus dem Phasendiagramm von Diblockcopolymeren erwarteten Morphologien erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit einen kontrollierbaren Weg zur Herstellung neuer und verbesserter strukturierter Materialien dar. Die Kombination von anorganischen Bestandteilen in einem Hybridmaterial mit organischen Blockcopolymeren im Nanometergrößenbereich ergibt Produkte mit interessanten mechanischen Eigenschaften. Da die Blockcopolymerchemie (wie z.B. die Zusammensetzung, Kettenlänge, Struktur usw.) auf bekannte Weise verändert werden kann, ist es möglich, Verbundstoffe mit gezielten vorbestimmten Eigenschaften herzustellen, wie es für Polymere bereits seit vielen Jahren bekannt ist.

Weiterhin ist es unter Verwendung von Blockcopolymeren möglich, Mikrostrukturen zu erhalten, die in der Größenordnung des charakteristischen Längenbereichs der Polymerketten liegen, d.h. im Größenbereich von 5 bis 100 Nanometer. Der Längenbereich der strukturierten Hybridmaterialien kann durch das Molekulargewicht des verwendeten Blockcopolymers direkt eingestellt werden.

Die erfindungsgemäß als Templat verwendeten amphiphilen Blockcopolymere weisen wenigstens einen hydrophoben und einen hydrophilen Block auf. Bevorzugt werden amphiphile Blockcopolymere der Strukturen A-B, A-B-A oder B-A-B, besonders bevorzugt der Struktur A-B verwendet, wobei A einen hydrophoben Block und B einen hydrophilen Block darstellt. Die

- 5 -

einzelnen Blöcke umfassen jeweils  $\geq 5$  Monomereinheiten, bevorzugt  $\geq 10$  Monomereinheiten.

Die verschiedenen Blöcke von Blockcopolymeren sind oftmals über eine weitere Struktureinheit miteinander verbunden. Deshalb werden weiterhin bevorzugt amphiphile Polymere zur Bildung der Mesophase verwendet, die die Struktur  $A_n-C_m-B_n$ ,  $A_n-C_m-B_n-C_m-A_n$  oder  $B_n-C_m-A_n-C_m-B_n$  aufweisen, wobei A eine hydrophobe Struktureinheit ist, B eine hydrophile Struktureinheit ist, C eine nieder- oder hochmolekulare, hydrophobe oder hydrophile Struktureinheit ist, n bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine ganze Zahl  $\geq 5$  ist und m bei jedem Vorkommen unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0-20 ist. C stellt oftmals ein Kopplungsmolekül oder eine Kopplungsgruppe dar, über das bzw. die die einzelnen Blöcke miteinander verknüpft sind. Ein solches Kopplungsmolekül kann verwendet werden, um ein Blockcopolymer durch Verknüpfung eines hydrophilen Polymerblocks und eines hydrophoben Polymerblocks zu bilden. Es ist auch möglich zunächst einen der beiden Blöcke, z.B. den hydrophoben Block zu polymerisieren, dann an diesen Block ein Kopplungsmolekül oder eine Kopplungsgruppe anzuhängen, um die Reaktivität des polymerisierten Blocks gegenüber den Monomeren, beispielsweise durch Änderung der Basizität zu verändern und anschließend die Polymerisation mit einem anderen, z.B. einem hydrophilen Monomer fortzusetzen.

Die einzelnen Blöcke der erfindungsgemäß verwendeten Blockcopolymere sind bevorzugt Homopolymere, können aber auch aus Monomergemischen hergestellt sein. Wenigstens ein, bevorzugt alle hydrophoben Blöcke des amphiphilen Blockcopolymers werden dabei so gewählt, daß sie eine Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$  aufweisen.

Neben der Verwendung von Diblockcopolymeren (d.h. Blockcopolymere, die im wesentlichen zwei verschiedene Monomere umfassen) ist auch die Verwendung von Triblock- (d.h. Blockcopolymere, die im wesentlichen drei

- 6 -

verschiedene Monomere umfassen) oder höheren Blockcopolymeren (d.h. mit mehr als drei unterschiedlichen Monomeren) möglich. Durch die Verwendung von Triblockcopolymeren, wie sie beispielsweise bei R. Stadler, Makromolecules 28 (1995), 3080-3097 und U. Breiner et al. Makromol. Chem. Phys. 198 (1997), 1051-1083 beschrieben sind, können weitere interessante Strukturen erhalten werden, die aus den Phasendiagrammen dieser Triblockcopolymeren oder höherer Blockcopolymeren abgeleitet werden können.

Bevorzugt wird der hydrophobe Anteil des Blockcopolymers so gewählt, daß seine Glasübergangstemperatur  $T_g$  unterhalb der Reaktionstemperatur liegt. Auf diese Weise bildet sich während des Umsetzens des Vorläufers in der Mesophase bzw. anisotropen Flüssigkeitsphase des amphiphilen Blockcopolymers die Gleichgewichtsmorphologie aus, so daß die gewünschte Struktur ausgehend vom Gleichgewichtsphasendiagramm des Blockcopolymers eingestellt werden kann. Bevorzugt weist ein hydrophober Block des amphiphilen Blockcopolymers eine Glasübergangstemperatur  $\leq$  Raumtemperatur, d.h.  $25^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $\leq 0^\circ\text{C}$  und am meisten bevorzugt  $\leq -25^\circ\text{C}$  auf.

Beispiele bevorzugter hydrophober Polymere, die als ein hydrophober Block des amphiphilen Blockcopolymers verwendet werden können, sind Polyisopren, Polybutadien, Polydimethylsiloxan, Methylphenylsiloxan, Polyacrylester, wobei der Ester jeweils aus einem  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -Alkohol gebildet wurde, Polymethacrylester, wobei der Ester jeweils aus einem  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_4$ -Alkohol gebildet wurde und hydriertes Polyisopren oder/und Polybutadien, soweit diese hydrierten Polymere nicht in kristalliner Form vorliegen. Besonders bevorzugt wird als hydrophober Block Polyisopren verwendet. Polyisopren weist eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von etwa 213 K auf. Ein hoher Cis-1,4-Gehalt des hydrophoben Blocks, wie er z.B. in einem Polyisoprenblock vorliegt, verleiht dem System bei Raumtemperatur eine hohe Mobilität und erlaubt die schnelle Bildung von Strukturen mit einer



- 7 -

weitreichenden Ordnung. Es ist aber auch möglich, ein Mischpolymer aus den oben genannten Monomeren als hydrophoben Block zu verwenden.

Als hydrophiler Block wird ein Polymer gewählt, das mit dem anorganischen Vorläufer in möglichst beliebigen Mengenverhältnissen mischbar ist. Als hydrophiler Block können beispielsweise Polyethylenoxid, Polyvinylalkohole, Polyvinylamine, Polyvinylpyridine, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, hydrophile Polyacrylsäureester und -amide, hydrophile Polymethacrylsäureester und -amide sowie Polystyrolsulfonsäuren verwendet werden. Bevorzugt besteht der hydrophile Anteil des amphiphilen Blockcopolymers aus Polyethylenoxid, das mit den meisten bekannten anorganischen Vorläufern beliebig mischbar ist.

Das Mischen des Blockcopolymers mit dem anorganischen Vorläufer wird bevorzugt bei  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bei  $50^{\circ}\text{C}$  bis  $70^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt bei etwa  $50^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Das Mischen kann aber auch bei geringeren Temperaturen, z.B. bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die anorganischen Vorläufer quellen dabei den hydrophilen Block, z.B. den Polyethylenoxidblock auf.

Bevorzugt werden amphiphile Blockcopolymere verwendet, die ein Molekulargewicht von 1.000 bis 1.000.000 Dalton aufweisen. Solche amphiphilen Blockcopolymere können durch beliebige im Stand der Technik bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch kationische, radikalische oder anionische Polymerisation. Die anionische Polymerisation von amphiphilen Blockcopolymeren wird z.B. bei J. Allgaier et al., Macromolecules 30 (1997), 1582 und in DE-A-2,322,079 beschrieben. Das Molekulargewicht wird entsprechend der gewünschten Größe der Nanostrukturen ausgewählt. Beispielsweise wurde festgestellt, daß unter Verwendung eines Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymers mit einem Molekulargewicht von 10.000 Dalton, Strukturen in der Größenordnung von 20 Nanometer und unter Verwendung eines Polyisopren-Polyethylenoxid-

Blockcopolymeren mit einem Molekulargewicht von 34.000 Dalton Nanostrukturen in der Größenordnung von 40 Nanometer erhalten werden. Bevorzugt wird ein Blockcopolymer eingesetzt, das eine niedrige Polydispersität aufweist. Bevorzugt beträgt die Polydispersität  $M_w/M_n$  zwischen 1,0 und 1,5, besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,3 und am meisten bevorzugt zwischen 1,0 und 1,1. Durch Verwendung eines Blockcopolymeren mit niedriger Polydispersität kann vorteilhafterweise eine hohe Gleichmäßigkeit in der Größe der Nanostrukturen erhalten werden.

Bevorzugt werden amphiphile Blockcopolymeren eingesetzt, die ein Gewichtsverhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Blöcken zu 95:5 bis 5:95 aufweisen. Anhand des Gewichtsverhältnisses der einzelnen Blöcke kann die Struktur der Mesophase des Blockcopolymeren und die Struktur des Hybridmaterials beeinflusst werden.

Als Vorläufer können beliebige zu einem anorganischen Feststoff reagierbare Substanzen verwendet werden. Der Begriff "anorganischer Feststoff" umfasst dabei sowohl keramische und glasartige Strukturen als auch Metalle. Der Vorläufer ist bevorzugt ein anorganisches Monomer, welches bei der Reaktion einen Feststoff, z.B. eine Keramik, ein Glas oder ein Metall ergibt. Bevorzugt umfaßt der Vorläufer Si, Al und/oder Ti. Beispiele für geeignete Vorläufer, die in Gläser oder Keramiken überführt werden können, sind Metallalkoxyde, wie etwa  $\text{Si(OR)}_4$ ,  $\text{Al(OR)}_3$  und  $\text{Ti(OR)}_4$  oder Gemische davon, wobei R jeweils unabhängig einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$  Alkylrest darstellt. Vorzugsweise sind die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten inert, d.h. sie nehmen unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht an der Reaktion der Vorläufer teil. Beispiele für solche Substituenten sind Halogen, OH, Epoxid usw. Bevorzugt als Vorläufer sind Siliciumalkoxyde und Aluminiumalkoxide. Weiterhin ist es bevorzugt, als Vorläufer funktionalisierte Orthosilikate der Form  $\text{Si(OR)}_3\text{R}'$  zu verwenden. Da eine Si-C-Bindung gegenüber einer Hydrolyse stabiler als eine Si-O-Bindung ist, ist es auf diese Weise möglich,

funktionalisierte Gruppen in die erhaltene anorganische Struktur einzubringen. Beispielsweise kann der Rest R' einen Farbstoff, eine Bindegruppe, eine detektierbare Gruppe oder ähnliches umfassen. Auf diese Weise ist es möglich, den anorganischen Anteil des Material vorbestimmt und gezielt mit funktionellen Gruppen zu versehen. Besonders bevorzugt werden Vorläufer umfassend Si eingesetzt, wobei organisch modifizierte Silicioxid-Mesostrukturen erhalten werden.

Beispiele für metallbildende Vorläufer sind Metallverbindungen, die in Gegenwart des Templats eine metallische Struktur bilden können. Die Bildung dieser metallischen Struktur kann beispielsweise durch eine chemische Reaktion, wie etwa eine Reduktion erfolgen. Bevorzugte Metallverbindungen sind Metallsalze und/oder Metallkomplexe, z.B. von Edelmetallen wie etwa Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au oder Gemische davon. Die Umsetzung des Vorläufers zum Feststoff kann auf unterschiedliche Weise nach im Stand der Technik bekannten Reaktionen erfolgen. So kann der Feststoff beispielsweise durch Kondensation von Metallalkoxiden in der Mesophase, durch oxidische oder sulfidische Fällung am Templat oder durch Reduktion von Metallsalzen am Templat gebildet werden.

Die Zusammensetzung und Struktur der organisch-anorganischen Hybridmaterialien kann durch Einstellen des Gewichtsverhältnisses von Blockcopolymer zu anorganischem Vorläufer festgelegt werden. Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Blockcopolymer zu Vorläufer 5:95 bis 95:5. Die sich im hydrophilen Block des Blockcopolymer anreichernde Menge des anorganischen Vorläufers im Verhältnis zur Menge des Blockcopolymers bestimmt die sich einstellende Struktur des organisch-anorganischen Hybridmaterials. Die jeweilige Struktur kann den Gleichgewichtsphasendiagrammen für die gewählten Verbindungen entnommen werden. Bevorzugt wird das Blockcopolymer im Überschuß, d.h. im Verhältnis von 50:50 bis 95:5 zum Vorläufer eingesetzt. Auf diese Weise erhält man ein organisch-anorganisches Hybridmaterial mit einer Matrix aus organischem Polymer, in

- 10 -

das anorganische Formkörper in einer Größenordnung im Nanometerbereich in vorbestimmter Struktur eingebettet sind.

Besonders bevorzugt wird das Lösungsmittel vor dem Reagieren des Vorläufers zum Feststoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Lösungsmittel kann dabei Wasser oder ein organisches Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugt wird ein Lösungsmittel verwendet, in dem sowohl der hydrophile als auch der hydrophobe Block des Blockcopolymers löslich ist, beispielsweise ein chlorierter Kohlenwasserstoff oder ein linearer, oder zyklischer Ether, insbesondere Chloroform, Tetrahydrofuran und Gemische davon. Weiterhin ist es bevorzugt, daß auch der anorganische Vorläufer zumindest teilweise in dem verwendeten Lösungsmittel löslich ist. Das Lösungsmittel dient bei dieser besonders bevorzugten Verfahrensführung nur zum Mischen der einzelnen Komponenten. Nach dem Zusammenmischen der Komponenten, insbesondere des organischen Blockcopolymers und des Vorläufers, wird das Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt, beispielsweise durch Evaporation oder durch Verdampfung, gegebenenfalls unter Vakuum. Die Umsetzung des anorganischen Vorläufers zum Feststoff findet dann in einer Bulk- bzw. Mesophase statt, die im wesentlichen frei von Lösungsmitteln ist. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß in diesem Fall die Struktur des erfindungsgemäßen Hybridmaterials direkt aus dem Phasendiagramm für Blockcopolymerie entnommen werden kann. Z.B. wird bei Verwendung eines PI-b-PEO-Diblockcopolymers die erhaltene Struktur direkt aus dem Phasendiagramm dieses Diblockcopolymers vorbestimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß entgegen der Vorgehensweise im Stand der Technik (C.G. Göltner et al. Adv. Mater. 9 (5), (1997), 431-436) keine lyotrope Flüssigkristallphase eines Blockcopolymers als Templant dient, sondern vielmehr eine durch das Blockcopolymer selbst ausgebildete Bulk- bzw. Mesophase. Die Struktur ist somit nicht abhängig von der Konzentration des Blockcopolymers in Lösung oder von der Art des Lösungsmittels, das zur Bildung der lyotropen Flüssigkristallphase benötigt wird, sondern wird direkt durch die Blockcopol-

lymerzusammensetzung, d.h. dem Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Block (einschließlich gegebenenfalls inkorporierter anorganischer Bestandteile) bestimmt. Auf diese Weise ist es möglich, die gewünschten neuartigen Strukturen des erfindungsgemäßen Hybridmaterials durch entsprechende Wahl der Ausgangsverbindungen direkt aus dem Phasendiagramm der Blockcopolymere zu bestimmen. Bei dieser Verfahrensführung wird das Lösungsmittel vor dem Reagieren des Vorläufers bevorzugt zu mehr als 50%, besonders bevorzugt zu mehr als 90% und am meisten bevorzugt zu mehr als 99%, d.h. quantitativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, das Verfahren insgesamt lösungsmittelfrei durchzuführen. In diesem Fall dient der anorganische Vorläufer, insbesondere ein Sol des anorganischen Vorläufers sowie der hydrophobe Teil des Blockcopolymers, insbesondere ein Block mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb der Mischtemperatur zur Unterstützung der Durchmischung der Komponenten. Ein Entfernen des Lösungsmittels vor der Reaktion ist dann nicht erforderlich. Bei dieser Ausführungsform wird bevorzugt ein hydrophiler Block mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur, bevorzugt einer Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt  $\leq 25^\circ\text{C}$  und am meisten bevorzugt  $\leq 0^\circ\text{C}$  verwendet, welcher bei der Mischtemperatur nicht kristallisiert vorliegt, so daß der anorganische Vorläufer und das Blockcopolymer unmittelbar ohne die Vermittlung durch ein Lösungsmittel vermischt werden können.

Das organisch-anorganische Hybridmaterial wird bevorzugt als anisotroper Formkörper gewonnen. Wenn man das organisch-anorganische Hybridmaterial in Form von Partikeln mit einer Dimension im Mikrometerbereich gewinnt, liegen innerhalb der Partikel lokal anisotrop ausgerichtete Strukturen mit einer Größenordnung in einem Nanometerbereich vor. Beim Pressen von Formkörpern aus solchen Pulvern ergibt sich jedoch ein makroskopisch isotroper Feststoff, da die lokal anisotropen Körner zufällig

- 12 -

ausgerichtet sind. Oftmals ist es aber erwünscht, makroskopisch anisotrop  
ausgerichtete Materialien zu erhalten. In diesem Fall wird das organisch-  
anorganische Hybridmaterial als anisotroper Formkörper, z.B. in Form eines  
Monolithen als Folie oder als Quader gewonnen. Dies geschieht bevorzugt  
5 unter Verwendung des sog. "Solvent-Castings"-Verfahrens, wobei das in  
Reaktionsgemisch in dünne Schichten (ca. 1-10 mm dick) gegossen und  
anschließend umgesetzt wird. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält  
man Quasi-Einkristalle, die aufgrund der Wechselwirkungen der Blockpoly-  
mere mit dem Substrat eine makroskopische Orientierung aufweisen. Durch  
10 mehrfaches Wiederholen dieses Vorgangs können dickere Strukturen  
aufgebaut werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, nach Bildung des organisch-  
anorganischen Hybridmaterials das Templat zu entfernen. Dies geschieht  
15 bevorzugt durch Calcinieren oder/und eine Extraktion. In diesem Fall können  
zum einen mesoporöse Materialien mit großen Porendurchmessern erhalten  
werden, die beispielsweise in der Katalysatortechnik eingesetzt werden  
können. Zum anderen ist es bei geeigneter Wahl des Verhältnisses der  
Ausgangsmaterialien möglich, durch Entfernen des Templats die organische  
20 Matrix zu entfernen, die eingebettete anorganische Formkörper im  
Nanometergrößenbereich umgibt. Auf diese Weise erhält man anorganische  
massive Formkörper mit einer Größe im Nanometerbereich.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung des Sol-Gel-  
25 Prozesses durchgeführt werden. Dabei wird in einem ersten Schritt ein  
organischer Vorläufer mit Alkoxygruppen, z.B.  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  mit Wasser  
hydrolisiert, wobei sich ein Sol, umfassend  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , bildet. In einem zweiten  
Reaktionsschritt wird das Sol dann kondensiert, wobei sich ein Gel,  
umfassend Si-O-Si Bindungen bildet. Dieses Sol-Gel-Verfahren kann in einem  
30 wässrigen Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei der erste Reaktions-  
schritt in einem wässrigen Gemisch umfassend das Blockcopolymer als  
Templat und den organischen Vorläufer stattfindet. Bei vielen Anwendungen

- 13 -

ist es jedoch vorteilhaft, wenn das organisch-anorganische Hybridmaterial wasserfrei erhalten werden kann. Die Erfindung umfasst deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien umfassend die Schritte:

- 5 (a) Bereitstellen eines Sols, umfassend einen zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer,
- (b) Zugabe des Sols von (a) zu einer Mesophase eines amphiphilen Blockcopolymers als Templat,
- (c) Reagieren des Vorläufers und Bildung eines Gels,
- 10 (d) Gegebenenfalls Entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reaktionsgemisch und
- (e) Gewinnen des organisch-anorganischen Hybridmaterials.

Bevorzugte Merkmale dieses Verfahrens sind wie oben beschrieben.

15

Das Sol wird bevorzugt durch wenigstens teilweises Hydrolisieren eines zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer gebildet. Durch eine genaue Dosierung der Ausgangsmaterialien kann dabei verhindert werden, daß in dem Sol überschüssiges Wasser vorliegt. Bei dieser Verfahrensführung wird bevorzugt ein organisches Lösungsmittel, in welchem sowohl der hydrophile als auch der hydrophobe Block des Blockcopolymers löslich ist, bevorzugt ein chlorierter Kohlenwasserstoff oder ein linearer oder cyclischer Ether, besonders bevorzugt Chloroform, Tetrahydrofuran oder Gemische davon verwendet. Auf diese Weise ist es möglich, das Verfahren

20 durchzuführen, ohne daß das Blockcopolymer mit Wasser in Kontakt gebracht werden muß, so daß wasserfreie Hybridmaterialien erhalten werden können. Auch hier wird das Lösungsmittel vor dem Reagieren des Vorläufers bevorzugt aus dem Gemisch entfernt, wobei die oben diskutierten Vorteile erhalten werden.

30

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die Zugabe von Salz zu dem Reaktionsgemisch jegliche makroskopische Phasenseparation zwischen

organischen und anorganischen Phasen vermieden werden kann. Deshalb umfasst das Reaktionsgemisch weiterhin bevorzugt ein Salz, wodurch eine reproduzierbare, erfolgreiche Durchführung des Verfahrens sichergestellt wird. Das Salz kann dabei dem Blockcopolymer bereits vor der Bildung der Mesophase, beispielsweise bereits bei der anionischen Polymerisation des Blockcopolymers zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, das Salz direkt dem Reaktionsgemisch zuzugeben. Das Salz wird dabei in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf das gesamte Gewicht des eingesetzten Blockcopolymers zugegeben. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels, wie etwa THF, wird die Reaktion bevorzugt in einer mit Salz gesättigten Lösung durchgeführt. Besonders bevorzugt wird das Salz ausgewählt aus Salzen, die als Netzwerkwandler in Gläsern bekannt sind. Solche Netzwerkwandler verursachen Störstellen in amorphen anorganischen Gläsern. Es wird vermutet, daß sich der hydrophile Teil des Copolymers, der vom anorganischen Material aufgequollen wird, in die durch das Salz im anorganischen Gerüst gebildeten Störstellen verankern kann und somit eine Phasenseparation verhindert wird. Die eingesetzten Salze umfassen bevorzugt ein- oder zweiwertige Kationen wie etwa Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder/und Übergangsmetallkationen. Als Gegenion können anorganische oder organische Anionen verwendet werden, bevorzugt anorganische Ionen und besonders bevorzugt Halogenidionen. Beispiele für geeignete Salze sind NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> und dergleichen.

Besonders bevorzugt wird Kaliumchlorid als Salz verwendet.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß das Vorliegen von Salz ein Parameter ist, der die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens wesentlich vereinfacht. Die vorliegende Erfindung umfaßt deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien, umfassend die Schritte:



- 15 -

- (a) Bilden eines Gemisches, umfassend mindestens eine Mesophase eines amphiphilen Blockcopolymers als Templat und mindestens einen, zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer,
- (b) Reagieren des Vorläufers
- 5 (c) gegebenenfalls entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reaktionsgemisch und
- (d) Gewinnen des organischen-anorganischen Hybridmaterials, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das in Schritt (a) gebildete Gemisch weiterhin ein Salz umfasst.

10

Dieses Verfahren wird bevorzugt mit den oben angegebenen Ausgangsmaterialien und weiteren Verfahrensschritten durchgeführt. Durch die Verwendung eines Salzes kann die Phasenseparation von organischer und anorganischer Phase im Reaktionsgemisch praktisch vollständig verhindert  
15 werden, so daß reproduzierbare organisch-anorganische Hybridmaterialien mit Strukturen im Nanometergrößenbereich hergestellt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein durch die oben beschriebenen Verfahren erhältliches organisch-anorganisches Hybridmaterial. Ein solches  
20 Hybridmaterial zeichnet sich insbesondere durch regelmäßige Strukturen in einem Größenbereich von 5 bis 100 Nanometer, bevorzugt von 20 bis 100 Nanometer aus. Bei den Strukturen handelt es sich bevorzugt um Nanozylinder oder um Nanolamellen, wobei das Hybridmaterial eine Periodizität von  $\geq 5$  Nanometer aufweist. Je nach Wahl der Ausgangsmaterialien, der  
25 Anteile der Ausgangsmaterialien und der Verfahrensbedingungen kann dabei zum einen ein Hybridmaterial erhalten werden, welches eine im wesentlichen organische Matrix umfasst, in die anorganische Strukturen eingebettet sind oder zum anderen ein Hybridmaterial, welches eine im wesentlichen anorganische Matrix umfasst, in die das als Templat verwendete organische  
30 Blockcopolymer eingebettet ist. Ein solches Hybridmaterial wird bevorzugt in Form eines anisotropen Festkörpers, beispielsweise als Monolith mit einer

- 16 -

Kantenlänge von 0,1 mm bis 10 cm, bevorzugt 1 mm bis 1 cm oder als Folie erhalten.

Wenn das Hybridmaterial eine anorganische Matrix mit darin eingebetteten organischen Strukturen enthält, wird durch teilweises oder vollständiges Entfernen des Templats aus dem erfindungsgemäßen Hybridmaterial ein mesoporöser Feststoff erhalten, welcher ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist. Ein solcher Feststoff weist bevorzugt Porendurchmesser im Bereich von 5 bis 100 Nanometer, besonders bevorzugt von 20 bis 100 Nanometer auf.

Durch geeignete Wahl des Blockcopolymers, insbesondere durch Verwendung eines Blockcopolymers mit einer niedrigen Polydispersität ist es möglich, einen mesoporösen Feststoff mit einheitlichen Porendurchmessern zu erhalten. Wenn das Hybridmaterial eine organische Matrix mit darin eingebetteten anorganischen Strukturen enthält, kann es als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Formkörpern aus organisch-anorganischem Hybridmaterial oder aus anorganischem Material dienen, welche vorzugsweise dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Durchmesser von 5 bis 100 Nanometer aufweisen. Solche Formkörper werden erhalten, indem ein organisch-anorganisches Hybridmaterial mit organischer Matrix in organischen Lösungsmitteln, wie etwa Tetrahydrofuran, gelöst wird. Nach dem Lösen können verbleibende organische Bestandteile durch Calcinieren teilweise oder vollständig entfernt werden. Solche Formkörper liegen bevorzugt in Form von Kugeln, Zylindern oder Lamellen vor. Durch Verwendung von Triblockcopolymeren sind weitere neue Strukturen, wie beispielsweise Spiralen zugänglich. Gewünschte Strukturen werden dabei den Phasendiagrammen für Triblockcopolymeren entnommen, wobei der strukturgebende Block hydrophil ist. Phasendiagramme von Triblockcopolymeren sind beispielsweise bei R. Stadler et al., Makromolecules 28 (1995), 3080-3097 und U.Breiner et al., Makromol. Chem. Phys. 198 (1997), 1051-1083 beschrieben. Auf diese Weise lassen sich Formkörper mit interessanten neuen Strukturen herstellen.

- 17 -

Nach Lösen in organischem Lösungsmittel verbleiben die hydrophilen Polymerblöcke in der anorganischen Phase. Hydrophobe Polymerblöcke können dann aus der anorganischen Phase hervorstehen, so daß "haarige" Feststoffe bzw. Formkörper vorliegen.

5

Nach Entfernung der organischen Bestandteile durch Calcinieren sind die Wände der ausgebrannten Materialien über die zu erwartenden Poren hinaus selbst nanoporös, insbesondere wenn ein Polymer mit hydrophilen Polyethylenoxid-Blöcken verwendet wird, welches teilweise oder/und  
10 vollständig in die Keramikphase eingelagert werden kann. Darüber hinaus entstehen durch den Sinterprozeß größere Hohlräume im Bereich von 50 bis 200 nm, z.B. ca. 100 nm. Das Auftreten dieser größeren Hohlräume stellt ein durchaus erwünschtes Phänomen dar, da auf diese Weise bei Stofftrennungsverfahren der Durchfluß und damit die Umsatzrate erhöht werden.

15

Der Ausbrennprozeß des organischen Materials aus den organisch-anorganischen Hybridmaterialien erfolgt vorzugsweise in einem Stufenprozeß, der eine mikroskopisch kontinuierliche Schrumpfung umfassen kann. Bei mesoporösen Feststoffen mit einer anorganischen Matrix verkleinert sich  
20 der mittlere Abstand zwischen zwei Poren auf ca. 60 bis 70 % des Anfangswerts, während der Porendurchmesser sich auf ca. 75 bis 85 % des Anfangswerts verkleinert. Bei Messungen des Porenvolumens mittels BET-Stickstoffadsorption konnten innere Oberflächen von beispielsweise 300 m<sup>2</sup>/g realisiert werden. Bei Calcinieren an Sauerstoff findet man eine  
25 bimodale Porengrößenverteilung, z.B. Porendurchmesser von ca. 10 nm und 4 nm, wobei beide Poren mit vergleichbarer Häufigkeit (jeweils mindestens 30 % der Gesamtporen) auftreten. Bei Calcinieren an Luft kann das Auftreten der kleineren Porenspezies hingegen nahezu unterdrückt werden.

30

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien finden vorzugsweise Verwendung in der Trenntechnik, insbesondere in Form von Filmen. Sie

eignen sich aber auch hervorragend als Feststoffe, zur Verwendung bei der heterogenen Katalyse und in der Mikroelektronik.

Die Erfindung wird durch die beigefügten Figuren und die folgenden  
5 Beispiele weiter erläutert.

Figur 1 ist eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Synthese von strukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit kontrollierter Form, Größe und Zusammensetzung, wobei oben die Morphologie des Ausgangsblockcopolymeren und beispielhaft mehrere resultierende Morphologien nach Zugabe unterschiedlicher Mengen eines oder mehrerer Metallalkoxide gezeigt sind. Im unteren Teil der Abbildung sind einzelne "haarige" Hybridnanoobjekte gezeigt,  
10 die durch Lösen der Hybridmaterialien in organischen Lösungsmitteln erhältlich sind. Wie beispielhaft für Zylinder dargestellt, können organische Komponenten durch Hitzebehandlung entfernt werden, was zu einer Schrumpfung der verbleibenden anorganischen Phase führt.

20 Figur 2 stellt die durch Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bei 295 K erhaltenen Ergebnisse

- (A) für ein Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer (PP3) mit einem Molekulargewicht von 10.000 Dalton,
- (B) das SAXS-Muster eines Hybridmaterials (PP3/4) umfassend ein Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 10.000 Dalton und 0,22 g Metalloxide,
- (C) das SAXS-Muster eines Hybridmaterials (PP3/10) umfassend ein Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 10.000 Dalton und 0,57 g Metalloxide und

25  
30

- 19 -

(D) das SAXS-Muster eines Hybridmaterials (PP7/4) umfassend ein Polyisopren-Polyethylenoxid-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 34.000 Dalton und 0,22 g Metalloxide dar.

5 Die Figuren 2A, C und D wurden mit einer Kratky Compact Camera (Anton Paar KG) versehen mit einem eindimensionalen Positions-sensitiven Detektor erhalten. Die Ni-gefilterte Cu K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,154$  nm) wurde von einem Siemens Generator (Kristalloflex 710H) verwendet, der bei 35 kV und 30 mA betrieben wurde. Die Figur 2B wurde unter Verwendung einer  
10 Rigaku Rotaflux Röntgenstrahlungsquelle und eines zweidimensionalen Flächendetektors nach Integration über den azimuthalen Winkel erhalten.

Figur 3 zeigt Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Abbildungen, wobei in Figur 3A das Abbild für PP3/4 und in Figur 3B für  
15 PP3/10 gezeigt ist. In Figur 3C ist das Siliciummapping des in Figur 3B gezeigten Bereichs dargestellt.

Figur 4 zeigt das zweidimensionale SAXS-Muster von PP3/10 für zwei verschiedene Richtungen des Röntgenstrahls. Die Aufnahmen  
20 wurden mit einer Rigaku Rotaflux Röntgenstrahlquelle bei 0,154 nm (CuK $\alpha$ ) erhalten, wobei ein Dreiloch-Kollimator verwendet wurde, um einen Strahl mit 1 mm Durchmesser zu erzeugen. Die Streumuster wurden mit einem zweidimensionalen Siemens-X-100 Flächendetektor mit einem Probe-Detektor-  
25 Abstand von 130 cm aufgenommen.

Figur 5 zeigt das SAXS-Diffraktogramm einer Probe vor der Calcinierung (oben) und danach. Es ist ein Shift des Peakmaximums zu  
größeren q-Werten, d.h. kleineren Abständen, deutlich zu erkennen. Weiterhin wird ein Erhalt der Fernordnung auch  
30 nach der Calcinierung gefunden.

Figur 6 zeigt eine SEM-Aufnahme einer calcinierten Probe. Dabei ist eine hexagonale Anordnung von Poren erkennbar. Daneben

findet man auch größere Poren, deren Auftreten auf den Schrumpfungsprozeß während der Calcinierung zurückzuführen ist.

Figur 7 zeigt eine Stickstoffadsorptionsisotherme einer Probe, die in einem Stufenprozeß unter Sauerstoffatmosphäre calciniert wurde. Diese Probe besitzt eine bimodale Porenverteilung mit Porendurchmessern von 4 bzw. 10 nm. Die nach der Methode von Brunauer-Emmett-Teller (BET) ausgewertete Kurve ergibt einen Wert von ca. 280 m<sup>2</sup>/g für die innere Oberfläche.

## Beispiele

### 1. Herstellung von Poly(isopren-b-ethylenoxid)-Blockcopolymeren (PI-b-PEO)

Zwei PI-b-PEO-Blockcopolymere wurden durch anionische Polymerisation unter Verwendung des Verfahrens von J. Allgaier et al. (Macromolecules 30 (1997), 1582) synthetisiert. Diese PI-b-PEO-Blockcopolymere werden als PP3 und PP7 bezeichnet. Die Molekulargewichte betrugen 10.000 Dalton für PP3 und 34.000 für PP7, wobei die Polydispersität Mw/Mn jeweils ungefähr 1,05 betrug. Der Volumenanteil des PEO-Blocks beträgt bei beiden Blockcopolymeren etwa 15%.

Die Mikrodomänenstruktur der Blockcopolymere wurde mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) bei 295 K untersucht. In Figur 2 A ist das SAXS-Muster für PP3 dargestellt. Der Hauptpeak ist um einen Wert für die Streuwellenvektoren  $q$  entsprechend 11,9 Nanometer zentriert. Weiterhin sind wenigstens zwei Reflektionen höherer Ordnung bei den Winkelpositionen  $\sqrt{2}$  und  $\sqrt{3}$  des Maximums erster Ordnung zu sehen. Dieses Muster ist charakteristisch für in einem einfachen oder raumzentrierten kubischen Gitter gepackte Kugeln, eine Morphologie, wie sie sowohl experimentell als

auch von theoretischen Studien derartiger Blockcopolymere erwartet werden konnte.

## 2. Herstellung der erfindungsgemäßen Hybridmaterialen unter Verwendung des Sol-Gel-Verfahrens

0,5 g des in Beispiel 1 beschriebenen PI-b-PEO-Blockcopolymers wird zunächst in einem 1:1 Gemisch aus  $\text{CHCl}_3$  und THF gelöst, wobei eine Lösung erhalten wird, die 5 Gew.-% des Polymers enthält.

Parallel dazu wurde ein vorhydrolysiertes Sol durch Mischen von (3-Glycidyloxypropyl-)trimethoxysilan,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$  (GLYMO von ABCR) und Aluminium-sec-Butoxid,  $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$  (von FLUKA) bei 273 K mit 15% der Wassermenge hergestellt, die für eine vollständige Hydrolyse der Metallalkoxidgruppen benötigt wird. Das Wasser enthielt HCl in einem Molverhältnis von  $3,6 \times 10^{-5}$  zu 1 bezogen auf die Metallalkoxide. Nach 15 Minuten Rühren wurde die Temperatur auf 295 K erhöht. 15 Minuten später wurde das für eine komplette Hydrolyse der Alkoxydgruppen benötigte restliche Wasser zugegeben und das Gemisch für 1 Stunde gerührt. Zur Bildung dieses Gemisches wurden 80 mol % GLYMO und 20 mol %  $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$  eingesetzt. Dieses Gemisch wurde zu der Blockcopolymerlösung gegeben und nach 2 Stunden in eine Petrischale bei 333 bis 343 K gegeben. Nach der Verdampfung der organischen Lösungsmittel (etwa 1 Stunde) wurde die Bildung des Verbundmaterials durch eine Wärmebehandlung bei 403 K im Vakuum für 45 Minuten durchgeführt. Auf diese Weise konnte eine Reihe von Proben durch Zugabe unterschiedlicher Mengen der Metalloxidlösung zum Blockcopolymer erhalten werden. Insbesondere wurden Proben hergestellt, die 0,22 g Metalloxide in 0,5 g PP3 (im Folgenden PP3/4 genannt) und 0,57 g Metalloxide in 0,5 g PP3 (im Folgenden PP3/10 genannt) enthielten.

- 22 -

Wie aus den in Figur 2 B und 2 C gezeigten SAXS-Muster für PP3/4 bzw. PP3/10 ersichtlich, wurden größere Strukturen gebildet, da die Streumaxima zu kleineren q-Werten verschoben sind. Für PP3/4 befindet sich der Hauptpeak bei einem q-Wert, der 20,3 Nanometer entspricht, und es finden sich Reflektionen höherer Ordnung bei den Winkelpositionen  $\sqrt{4}$  und  $\sqrt{7}$  dieses Maximums erster Ordnung. Ein solches Muster zeigt einen hexagonalen Array von Zylindern an. Für PP3/10, welches eine größere Menge angegebenen Metallalkoxyden enthält, befindet sich der Hauptpeak bei einem q-Wert entsprechend 19,6 Nanometer und zwei weitere Reflektionen höherer Ordnung sind bei ganzzahligen Vielfachen dieses q-Wertes zu sehen. Eine solche Sequenz ist charakteristisch für eine Lamellenanordnung.

### 3. Bestimmung der Morphologie

Zur Bestimmung der Morphologie wurden die Proben weiterhin mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Für die Durchführung der Transmissionselektronenmikroskopie wurden Filme der Proben PP3/4 (vgl. Figur 3A) und PP3/10 (vgl. Figur 3B und C) mit  $\text{OsO}_4$  angefärbt, in Technovit<sup>R</sup> eingebettet und bei 218 K sektioniert (Reichert Cryo Ultra Microtom). Abschnitte von 50 Nanometer Dicke wurden erneut mit  $\text{OsO}_4$  gefärbt und unter Verwendung eines LEO 912  $\Omega$ , welches bei 120 kv betrieben wurde, untersucht. Die Abbildungen A und B wurden im Energiefilterabbildungsmodus aufgezeichnet (L. Reimer, "Energy filtering transmission electron microscopy", in Advances in Electronics and Electron Physics (ed: P. W. Hawkes), Academic Press Inc. London, 1991, 81, 67).

Figur 3C zeigt die Siliciumverteilung des in Figur 3B gezeigten Bereichs und wurde unter Verwendung von Elementmapping unter Verwendung der  $\text{Si-L}_{2,3}$ -Adsorptionskante aufgezeichnet (A. Duchesne et al. Coll. Polym. Sci. 272 (1994), 1329; A. Du Chesne et al., Acta Polym. 48 (1997), 142). Der Kontrast in den gezeigten Mikrographen entsteht durch mit  $\text{OsO}_4$  angefärbtes Isopren, welches schwarz erscheint. Das Abbild von PP3/4 (Figur 3A)



zeigt deutlich hexagonal gepackte Zylinder, während das Abbild von PP3/10 (Figur 3 B) Lamellen zeigt, was in Übereinstimmung mit der Interpretation der SAXS-Muster ist. Aus der in Figur 3C gezeigten Siliciumverteilung sieht man, daß die anorganische, siliciumreiche Phase eine lamellare Morphologie aufweist. Weiterhin wird durch Figur 3C bestätigt, daß das Silicium in der PEO-Phase des Blockcopolymers vorliegt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Zugabe und Konzentration von Metalloxiden in ein PI-b-PEO-Blockpolymer zur strukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien mit einer weitreichenden Ordnung führen. Durch Erhöhen des Volumenanteils der Metallalkoxydvorläufer im Verhältnis zu Blockcopolymer können verschiedene Morphologien erhalten werden, die aus einfachen Überlegungen anhand des Phasendiagramms vorbestimmt werden können. Auf diese Weise können nanostrukturierte organisch-anorganische Hybridmaterialien bzw. Verbundstoffe in kontrollierbarer Weise einfach hergestellt werden. Die Größe der Mikrostrukturen kann einfach durch geeignete Wahl des Molekulargewichts der Polymerketten festgelegt werden. Der Größenbereich der Morphologien der vorliegenden Verbundstoffe, die in den Figuren 2B und C gezeigt sind, beträgt etwa 20 Nanometer. Für aus PP7 hergestellten Verbundstoffen beträgt sie sogar etwa 40 Nanometer, wie in Figur 2D gezeigt.

Die in Figur 3 gezeigten Elektronenmikroskopie-Ergebnisse zeigen, daß die Hydrolyseprodukte der Metallalkoxide hauptsächlich in der PEO-Phase verbleiben. Dies wird auch durch Untersuchungen mittels Differenzialabtafcalorimetrie (DSC) bestätigt, wobei das Schmelzverhalten des PEO-Blocks beobachtet wurde. Während für reines PP3 ein Schmelzpunkt  $T_m$  bei 310 K detektiert wird, ist für die Proben PP3/4 und PP3/10 kein Schmelzvorgang im DSC zu beobachten. Die Kristallisation des PEO-Blocks wird offensichtlich durch Inkorporation von beträchtlichen Mengen an Metalloxiden unterdrückt. Eine vollständige Unterdrückung wird jedoch nur dann erreicht, wenn wie oben beschrieben, während der Synthese der Hybridma-

- 24 -

terialien die organischen Lösungsmittel bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von PEO evaporiert werden.

#### 4. Bestimmung der anorganischen Bindungen

5

Die Art der Wechselwirkungen innerhalb des anorganischen Materials wurde durch Festkörper NMR (magnetische Kernresonanzspektroskopie) bestimmt. Dadurch wurde festgestellt, daß die meisten der Siliciumatome mit 2 oder 3 anderen Metallatome (Silicium oder Aluminium) über Sauerstoffbrücken  
10 verbunden sind, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. Nahezu 40% des Aluminiums ist in dieses Netzwerk als vierfach koordinierte Spezies inkorporiert. Das restliche Aluminium befindet sich in Aluminiumoxohydroxykomplexen  $\text{AlO}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$  als sechsfach koordiniertes Aluminium. Zusätzlich zu den anorganischen Verknüpfungen führt  
15 die Überführung der Epoxydgruppe in Oligoethylenoxidderivate zu einer höheren Netzwerkichte.

#### 5. Herstellung eines makroskopisch anisotropen Materials

20 Das im Beispiel 2 hergestellte Hybridmaterial PP3/10 wurde unter Verwendung des "Solvent-Casting"-Verfahrens in Filme gegossen (T. Hashimoto et al. Macromolecules 7 (1977), 364; D. Ehlich et al. Macromolecules 26 (1993) 189; C. Honeker et al. Chem. Mater. 8 (1996) 1702. Dadurch wurden Formkörper erhalten, die eine makroskopische Formung aufwiesen,  
25 wobei sich Lamellen parallel zur Oberfläche des Substrats befinden. Die Struktur der unter Verwendung des Solvent-Casting-Verfahrens hergestellten Filme wurde unter Verwendung von zweidimensionalen SAXS-Messungen bestimmt (vgl. Figur 4). Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigten, daß in den Filmen parallel zur Filmoberfläche orientierte Lamellen vorliegen.  
30 Somit ist es möglich, aus den erfindungsgemäßen lamellaren Hybridmaterialien durch das Solvent-Casting-Verfahren makroskopisch anisotrop ausgerichtete Formkörper herzustellen.

## 6. Herstellung organisch-anorganischer Hybridmaterialien und anschließende Templatentfernung

Ein PI-b-PEO Block-Copolymer PP5 wurde wie in Beispiel 1 beschrieben  
5 synthetisiert. Das Molekulargewicht betrug ca. 14.000 Da und die  
Polydispersität 1,06. Der Volumenanteil des PEO-Blocks war ca. 11 %.

Eine Serie von Filmen organisch-anorganischer Hybridmaterialien mit Dicken  
von etwa 1 mm wurde durch Vermischen von PP5 mit verschiedenen  
10 Mengen an Metallalkoxiden nach der in Beispiel 2 beschriebenen Prozedur  
hergestellt. Repräsentative Proben mit 0,17, 0,28, 0,55, 1,49 und 3,21 g  
Metalloxid in jeweils 0,5 g PP5 wurden als PP5/1, PP5/2, PP5/3, PP5/4 und  
PP5/5 bezeichnet. Die SAXS-Muster zeigten für PP5/1 eine kugelförmige  
Morphologie, für PP5/2 eine Zylindermorphologie, für PP5/3 eine lamellare  
15 Morphologie und für PP5/4 eine inverse Zylindermorphologie (PI-Zylinder  
eingebettet in einer überwiegend anorganischen Matrix). Diese Ergebnisse  
konnten auch durch TEM-Untersuchungen bestätigt werden. Das TEM-Bild  
der Probe PP5/5 zeigt statistisch gepackte wurmartige Micellen von PI in  
einer überwiegend anorganischen Matrix.

20 Die quantitative Analyse aller Proben, die mit den Blockcopolymeren PP3,  
PP5 und PP7 hergestellt wurden, ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Wert  
 $q^*$  wird aus dem ersten Bragg-Peak des SAXS-Musters bestimmt. Die Größe  
 $d$  gibt den Abstand zwischen den Zentren von Kugeln oder Zylindern oder  
25 den Lamellenabstand an und wird aus den SAXS-Mustern berechnet. Der  
Wert Vol-% (PEO + anorganisch) wurde unter Verwendung eines Dichte-  
werts von  $1,4 \text{ g cm}^3$  (geschätzt aus Dichtemessungen eines Hybridmaterials  
aus GLYMO,  $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$  und PEO Homopolymer) berechnet.

Tabelle 1

Probe	Vol-% (PEO + anorganisch)	Mesostruktur	$q^*$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	d [nm]
PP5/1	23	spärliche Micellen	0,28	22,4
PP5/6	28	Zylinder	0,27	26,9
PP5/2	32		0,24	30,2
PP3/1	31		0,31	23,4
PP7/1	30		0,15	48,4
PP5/3	45	Lamellen	0,30	21,7
PP3/2	47		0,32	19,6
PP5/8	53		0,24	30,2
PP5/4	65	inverse Zylinder	0,20	36,3
PP5/10	68		0,18	40,3
PP5/11	70		0,18	40,3
PP5/12	74		-	43
PP5/5	82	wurmartige Micellen	-	-

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Kondensation der Metallalkoxide zu einem kovalenten dreidimensionalen Netzwerk führt, welches den PEO-Block des PI-b-PEO Block-Copolymers enthält. Um eine jeweils gewünschte Morphologie mit einer dispergierten anorganischen Phase (Fig. 1) herzustellen, kann die organische PI-Matrix aufgequollen werden, was schließlich zu einzelnen isolierten Hybridobjekten kontrollierter Form und Größe führt. So können beispielsweise durch Auflösung der Probe PP5/1 kugelförmige Körper mit einem Durchmesser von etwa 12 nm isoliert werden. Dieselbe

Prozedur angewandt auf die Proben PP5/6 und PP5/3 führt zur Erzeugung isolierter Zylinder mit einem Durchmesser von ca. 10 nm bzw. zu Platten.

Die hydrophilen PEO-Blöcke wirken dabei als Anker für die Metallalkoxid-Kondensationsprodukte. Dies bedeutet, daß nach Lösen der Hybridmaterialien die Copolymere in der Hybridphase eingebettet bleiben, wodurch die isolierten Nanoobjekte von einer dünnen Polymerschicht bedeckt sind. Dies konnte experimentell durch elementspezifische TEM-Untersuchungen bestätigt werden, mit denen das Vorhandensein von Kohlenstoff im Bereich der Oberfläche nachgewiesen werden konnte.

Die erfindungsgemäßen Nanoobjekte enthalten in ihrer anorganischen Phase hydrophile Blöcke der Blockcopolymerketten, während die hydrophoben Blöcke nach außen stehen. Sie können somit als "haarige" Gegenstände beschrieben werden, die von höchstem Interesse für eine Reihe von Anwendungen, z.B. für die Verstärkung von Polymeren, sind. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Nanoobjekte gegenüber herkömmlich verwendeten Schichtsilikaten besteht beispielsweise in ihrer Kompatibilität mit der organischen Matrix.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die Synthese der Hybridnanoobjekte in hohem Ausmaß kontrollierbar ist. Bei Erhöhung des Metallalkoxidanteils (vgl. z.B. PP5/2 gegenüber PP5/6, Tabelle 1) wird der Zylinderdurchmesser von 10 nm auf 12,5 nm erhöht. Darüber hinaus kann die Größenkontrolle durch Verwendung von Blockcopolymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht noch verbessert werden. So können beispielsweise unter Verwendung des Blockcopolymer PP7 Zylinder mit einem Durchmesser von 18,5 nm erhalten werden.

Weiterhin kann die Zusammensetzung durch thermische Behandlung, z.B. Calcinieren, verändert werden, wobei keramische Materialien erhalten werden. Der Verlust der organischen Komponenten führt zu einem

- 28 -

Schrumpfen der anorganischen Phase. Bei mesoporösen Materialien erfolgt dieser Schrumpfungsprozeß jedoch unter Beibehalt einer Fernordnung (Fig. 5).

- 5 Aus Fig. 6 ist ersichtlich, daß durch die Calcinierung zusätzliche Poren mit größerem Durchmesser, im Bereich von ca. 100 nm, entstehen. Fig. 7 zeigt, daß die resultierenden Festkörper eine hohe Porosität mit einer inneren Oberfläche von z.B. ca. 300 cm<sup>2</sup>/g aufweisen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer Hybridmaterialien, umfassend die Schritte:
- 5
- (a) Bilden eines Gemisches, umfassend mindestens eine Mesophase eines amphiphilen organischen Blockcopolymers mit mindestens einem hydrophilen Block und mindestens einem hydrophoben Block als Templat und mindestens einen, zu
- 10
- einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer,
- (b) Reagieren des Vorläufers,
- (c) gegebenenfalls Entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reaktionsgemisch und
- (d) Gewinnen des organisch-anorganischen Hybridmaterials,
- 15
- dadurch gekennzeichnet,
- daß ein hydrophober Block des amphiphilen Blockcopolymers eine Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$  aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
- 20
- dadurch gekennzeichnet,
- daß ein hydrophober Block des amphiphilen Blockcopolymers eine Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 25^\circ\text{C}$  aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
- 25
- dadurch gekennzeichnet,
- daß der hydrophobe Block ausgewählt wird aus Polyisopren, Polybutadien, Polydimethylsiloxan, Methylphenylsiloxan, Polyacrylat, Polymethylacrylat oder/und hydriertem Polyisopren und/oder Polybutadien.
- 30
4. Verfahren nach Anspruch 3,
- dadurch gekennzeichnet,

- 30 -

daß der hydrophobe Block Polyisopren umfaßt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

5 daß ein hydrophiler Block des amphiphilen Blockcopolymers  
Polyethylenoxid umfaßt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

10 daß das Blockcopolymer ein Molekulargewicht von 1.000 bis  
1.000.000 Da aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

15 daß das Gewichtsverhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Blöcken  
im amphiphilen Blockcopolymer 95 : 5 bis 5 : 95 beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

20 daß der Vorläufer Si, Al und/oder Ti umfaßt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

25 daß das Gewichtsverhältnis von Blockcopolymer zu Vorläufer 5 : 95  
bis 95 : 5 beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,

30 daß das Gewichtsverhältnis von Blockcopolymer zu Vorläufer von 50  
: 50 bis 95 : 5 beträgt.



11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man das organisch-anorganische Hybridmaterial als anisotropen  
Formkörper gewinnt.
- 5
12. Verfahren nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man den anisotropen Formkörper unter Verwendung eines  
"Solvent casting"-Verfahrens herstellt.
- 10
13. Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer  
Hybridmaterialien umfassend die Schritte:
- (a) Bereitstellen eines Sols umfassend einen zu einem anorgani-  
schen Feststoff regulierbaren Vorläufer,
- 15 (b) Zugabe des Sols von (a) zu einer Mesophase eines amphiphi-  
len organischen Blockcopolymers als Templat,
- (c) Reagieren des Vorläufers unter Bildung eines Gels,
- (d) gegebenenfalls Entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reak-  
tionsgemisch und
- 20 (e) Gewinnen des organisch-anorganischen Hybridmaterials.
14. Verfahren nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der hydrophobe Anteil des amphiphilen Blockcopolymers eine  
25 Glasübergangstemperatur  $T_g \leq 50^\circ\text{C}$  aufweist.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, weiterhin umfassend eines der  
Merkmale der Ansprüche 2 bis 12.
- 30 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,

- 32 -

daß das Sol durch zumindest partielles Hydrolysieren eines zu einem anorganischen Feststoff reagierbaren Vorläufer gebildet wird.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Mesophase des amphiphilen Blockcopolymers unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels gebildet wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Lösungsmittel ausgewählt wird aus Chloroform, Tetrahydrofuran und Gemischen davon.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
daß ein gegebenenfalls vorliegendes Lösungsmittel vor dem Schritt Reagieren des Vorläufers aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
daß das Reaktionsgemisch weiterhin ein Salz umfaßt.
21. Verfahren nach Anspruch 21,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß das Salz dem Blockcopolymer vor der Bildung der Mesophase zugegeben wird.
22. Verfahren nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 daß das Salz direkt dem Reaktionsgemisch zugegeben wird.

- 33 -

23. Verfahren nach Anspruch 20 bis 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Salz in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das  
eingesetzte Blockcopolymer zugegeben wird.
- 5 24. Verfahren nach Anspruch 20 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Salz ausgewählt wird aus Netzwerkwandlern.
- 10 25. Verfahren nach Anspruch 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß KCl verwendet wird.
- 15 26. Verfahren zur Herstellung strukturierter organisch-anorganischer  
Hybridmaterialien, umfassend die Schritte:  
(a) Bilden eines Gemisches, umfassend mindestens eine Meso-  
phase eines amphiphilen organischen Blockcopolymers als  
Templat und mindestens einen, zu einem anorganischen  
Feststoff reagierbaren Vorläufer,  
20 (b) Reagieren des Vorläufers,  
(c) gegebenenfalls Entfernen flüchtiger Bestandteile vom Reak-  
tionsgemisch und  
(d) Gewinnen des organisch-anorganischen Hybridmaterials,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß das in Schritt (a) gebildete Gemisch weiterhin ein Salz umfaßt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, weiterhin umfassend eines der  
Merkmale der Ansprüche 1 bis 25.
- 30 28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche weiterhin  
umfassend den Schritt  
(e) Entfernen des Templats.

- 34 -

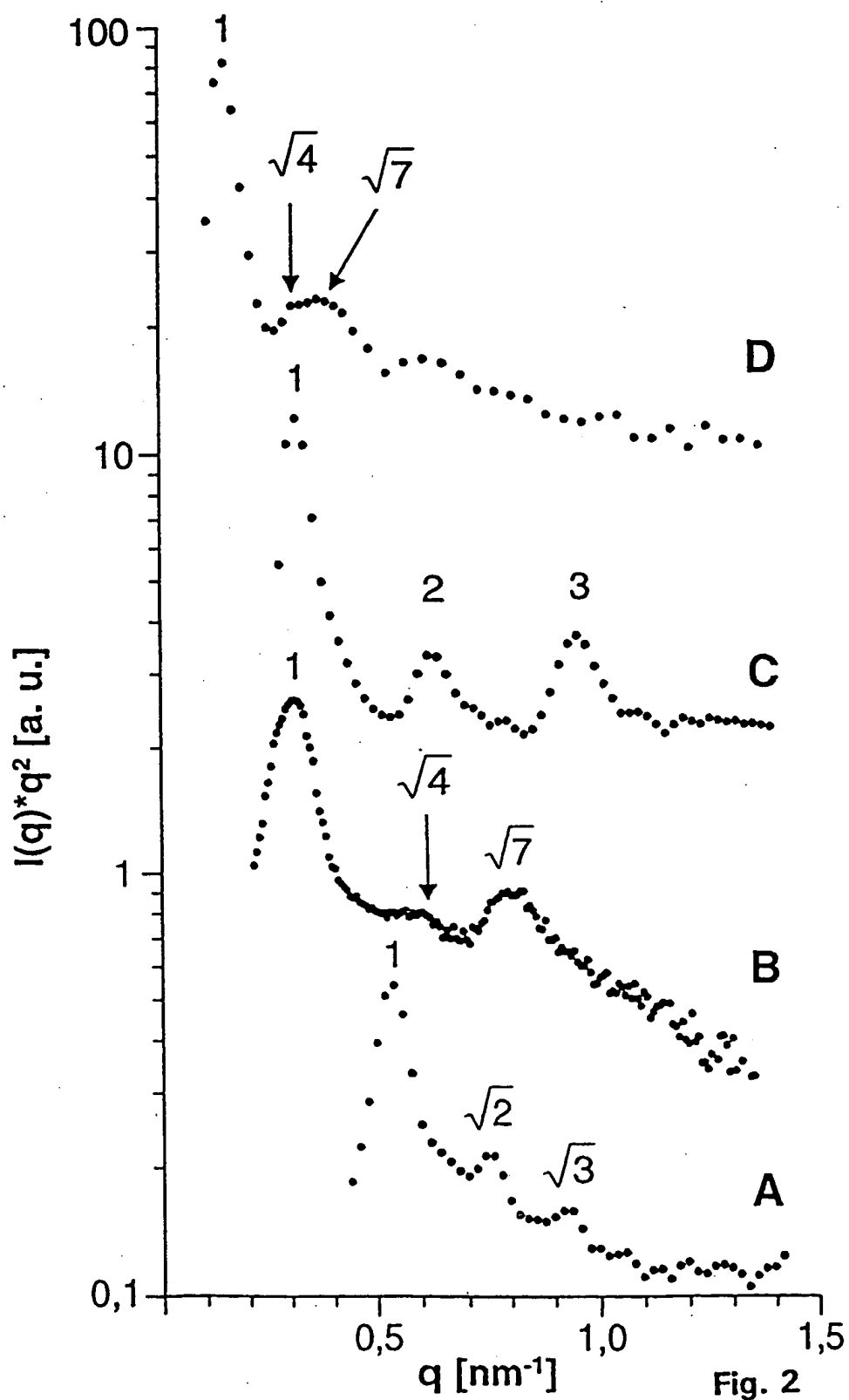
29. Verfahren nach Anspruch 28,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Schritt (e) ein Calcinieren oder/und eine Extraktion beinhaltet.
- 5 30. Organisch-anorganisches Hybridmaterial erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27.
31. Hybridmaterial nach Anspruch 30,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß es regelmäßige Strukturen in einem Größenbereich von 5 bis 100 Nanometer aufweist.
32. Hybridmaterial nach Anspruch 31,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß es Strukturen in einem Größenbereich von 20 bis 100 Nanometer aufweist.
33. Hybridmaterial nach einem der Ansprüche 31 oder 32,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Strukturen Nanozylinder, Nanokugeln, Nanostrukturen der kubischen Phasen oder Nanolamellen umfassen.
34. Hybridmaterial nach einem der Ansprüche 30 bis 33 in Form eines anisotropen Formkörpers.
- 25 35. Mesoporöser Feststoff, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 28 oder 29.
36. Feststoff nach Anspruch 35, mit einem Porendurchmesser im Bereich  
30 von 5 bis 100 Nanometer.

- 35 -

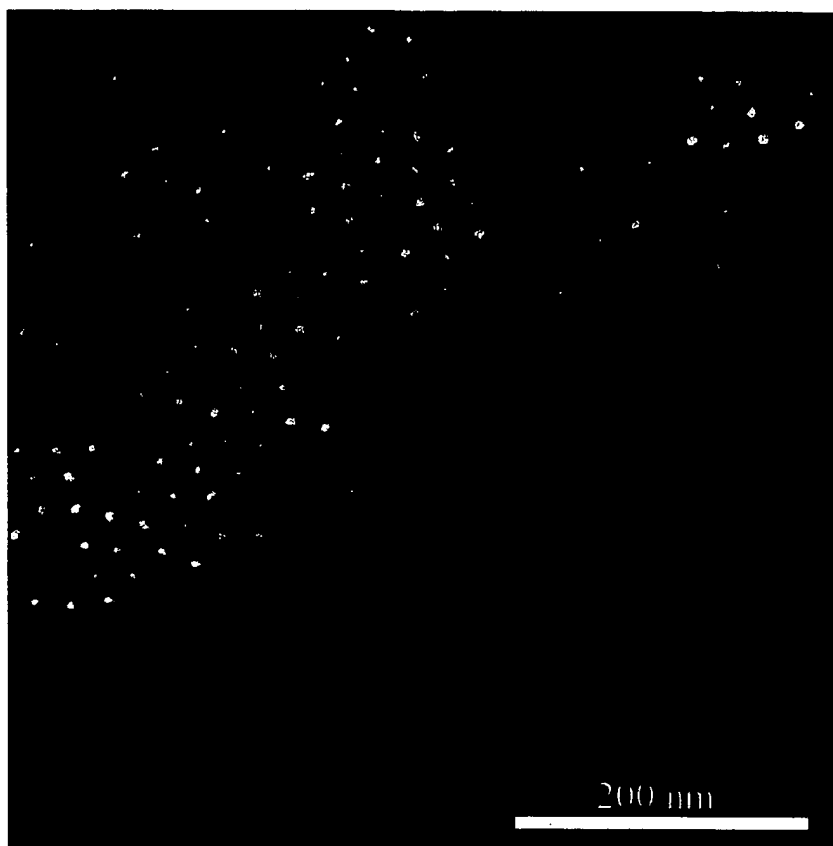
37. Formkörper aus organisch-anorganischem Hybridmaterial oder aus anorganischem Material, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 28 oder 29,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß er eine Größe von 5 bis 100 Nanometer aufweist.
38. Formkörper nach Anspruch 37 in Form von Zylindern, Kugeln, Strukturen der kubischen Phasen oder Lamellen.
- 10 39. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 30 bis 38 in der Trenntechnik.
40. Verwendung nach Anspruch 39 als Membranmaterial, insbesondere in Form von Filmen.
- 15 41. Verwendung des Feststoffes nach einem der Ansprüche 35 bis 38 bei der heterogenen Katalyse oder mikroelektronischen Industrie.

20



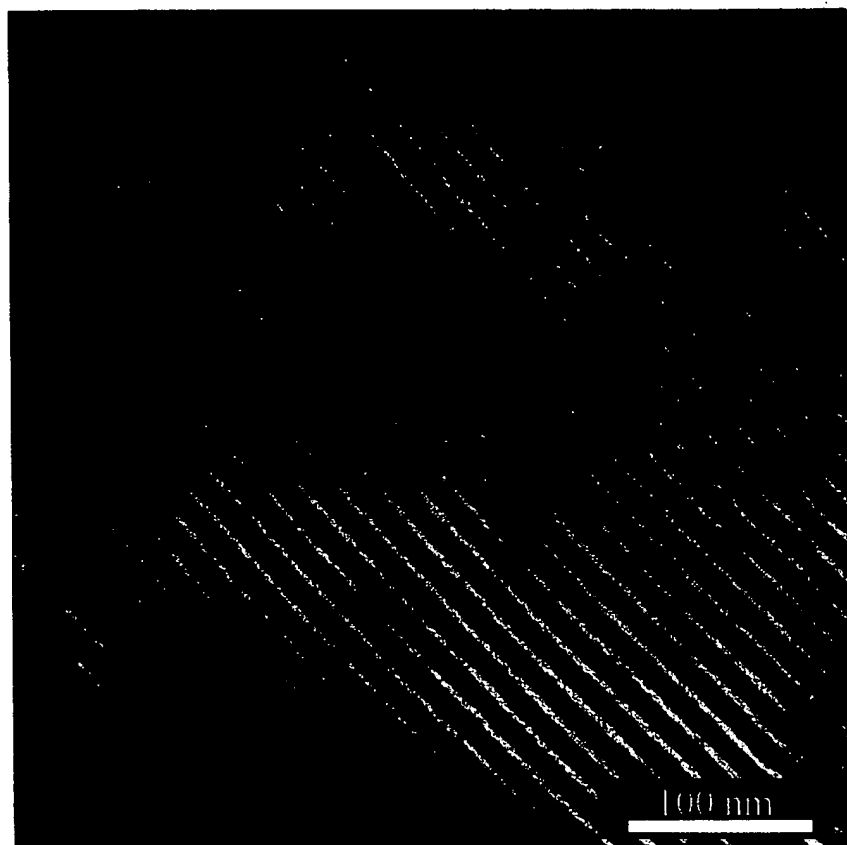


Figur 3A

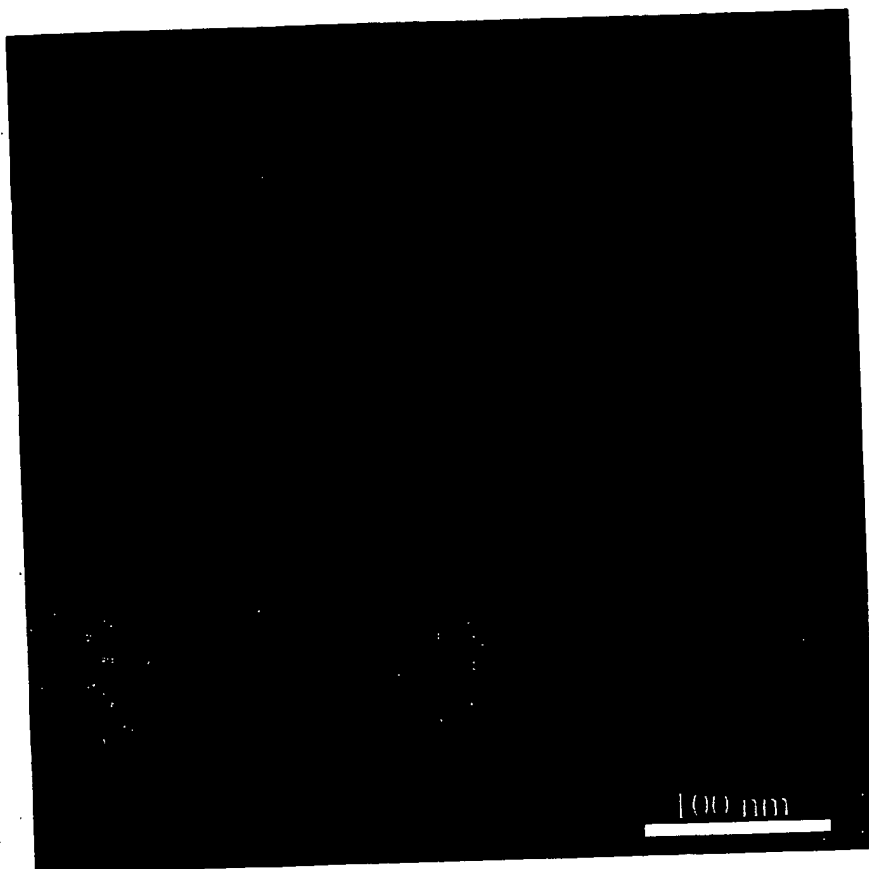


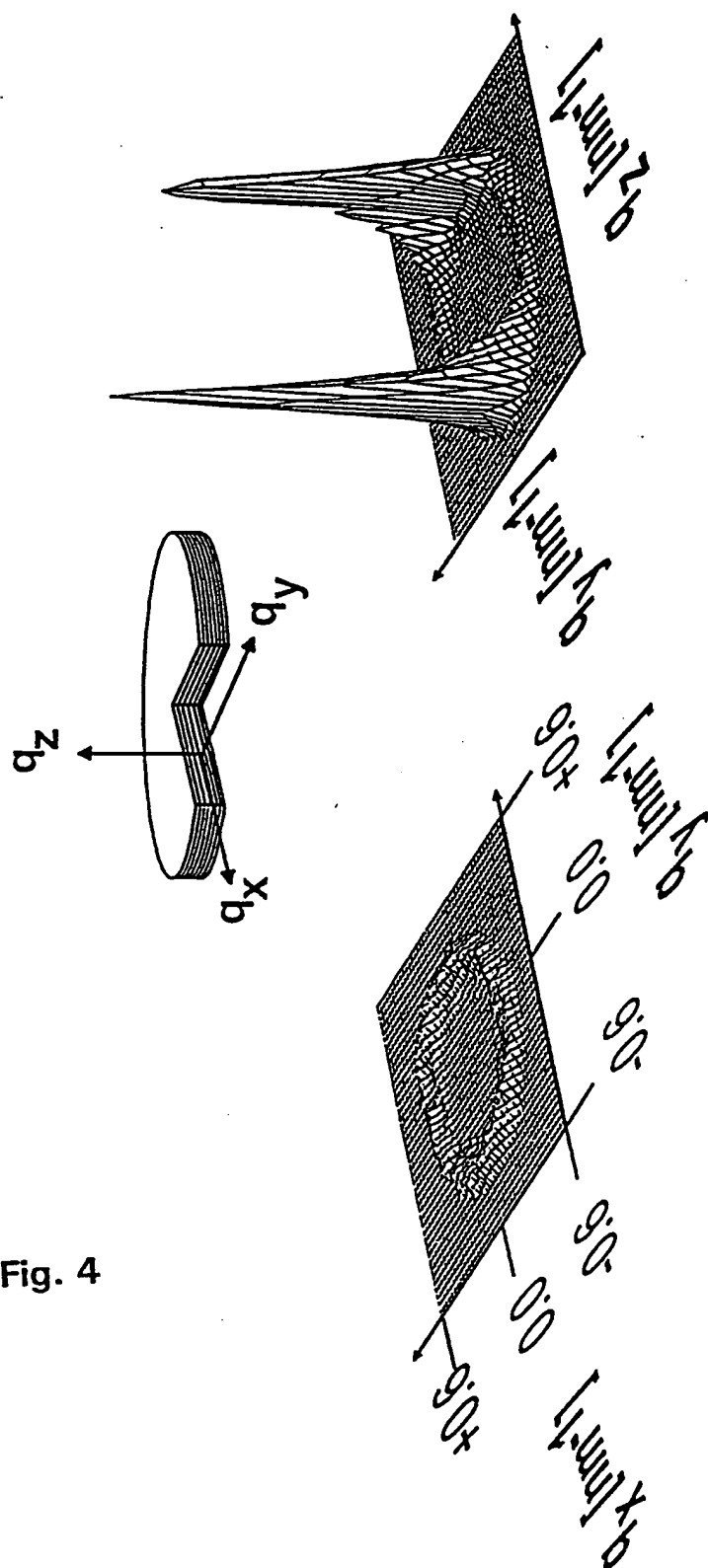


**Figur 3B**



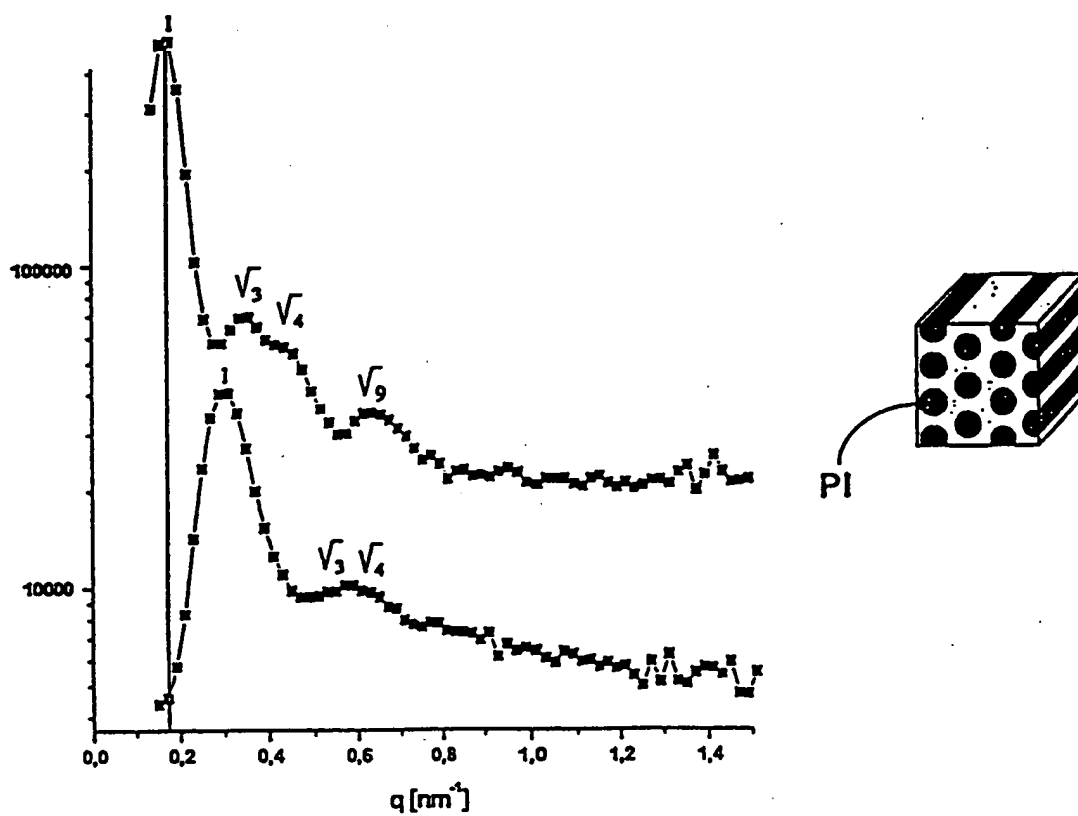
**Figur 3C**





**Fig. 4**

Figur 5



**Figur 6**



**FIG.7**

AL-500°C-T3

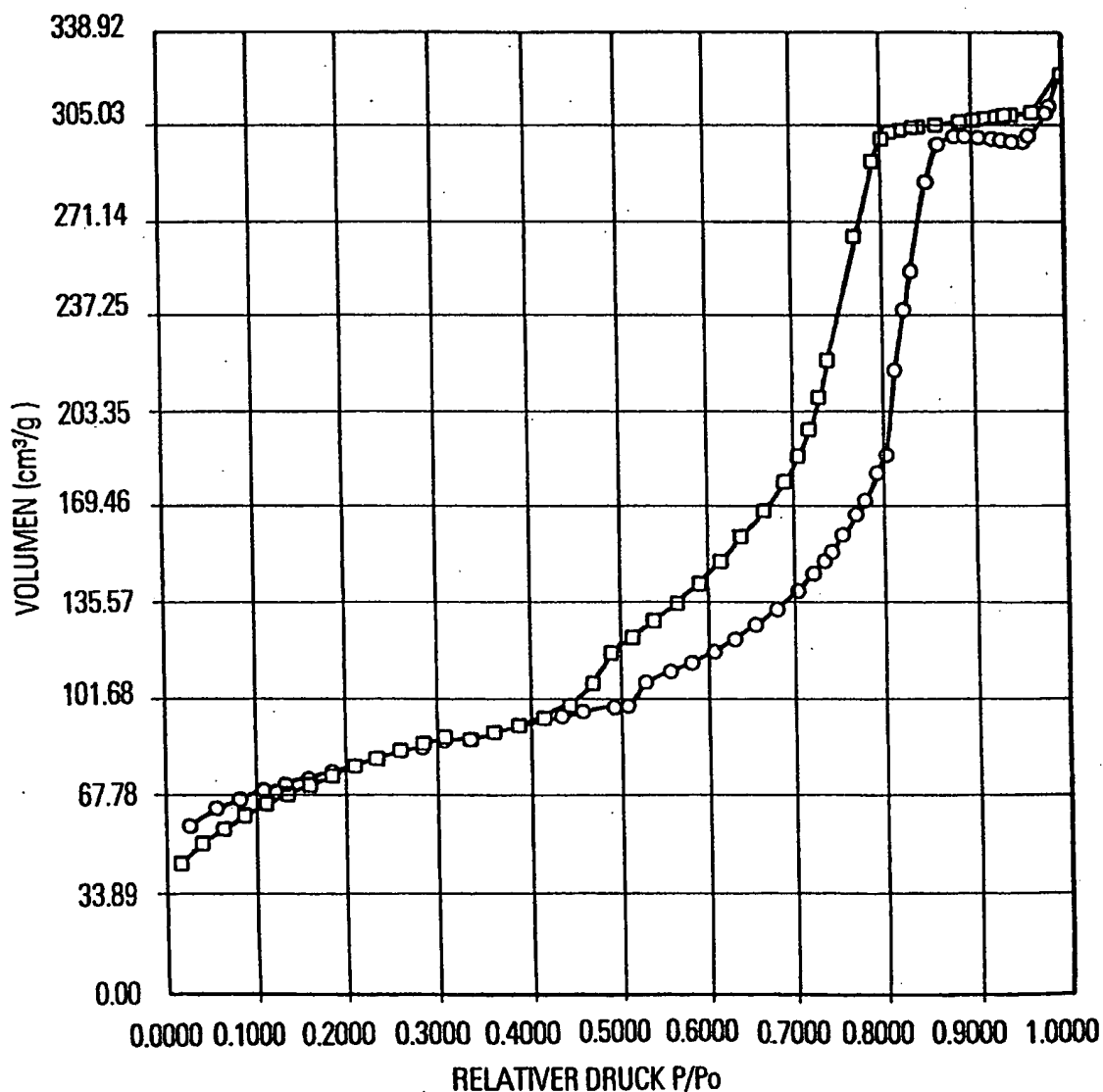
SAMPLE  
DESCRIPTION  
COMMENTS  
SAMPLE WEIGHT  
ADSORBATE  
CROSS-SEC AREA  
NONIDEALITY  
MOLECULAR WT  
STATION #

0.0140g  
NITROGEN  
16.2 Å<sup>2</sup>/MOLECULE  
6.580E-05  
28.0134g/mol  
2

OUTGAS TEMP. 100.0 °C  
OUTGAS TIME 13.0 hrs  
P/P<sub>0</sub> TOLER 3  
EQUIL TIME 2  
BATH TEMP. 77.40

A —○— D —□—

ISOTHERME



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/05585

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BAGSHAW S A ET AL: "TEMPLATING OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES BY NONIONIC POLYETHYLENE OXIDE SURFACTANTS" SCIENCE, vol. 269, 1 September 1995, pages 1242-1244, XP000644458 see the whole document	1
A	ATTARD G.S. ET AL: "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica" NATURE, vol. 378, 23 November 1995, pages 366-368, XP002091885 see the whole document	1
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 1999

Date of mailing of the international search report

18/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05585

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>BRAUN P. V. ET AL: "Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies"</p> <p>NATURE, vol. 380, 28 March 1996, pages 325-328, XP002091886 see the whole document</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC17EP 98/05585

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BAGSHAW S A ET AL: "TEMPLATING OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES BY NONIONIC POLYETHYLENE OXIDE SURFACTANTS" SCIENCE, Bd. 269, 1. September 1995, Seiten 1242-1244, XP000644458 siehe das ganze Dokument	1
A	ATTARD G.S. ET AL: "Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica" NATURE, Bd. 378, 23. November 1995, Seiten 366-368, XP002091885 siehe das ganze Dokument	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC/EP 98/05585

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>BRAUN P. V. ET AL: "Semiconducting superlattices templated by molecular assemblies"</p> <p>NATURE, Bd. 380, 28. März 1996, Seiten 325-328, XP002091886 siehe das ganze Dokument -----</p>	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**